

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012567720

WPI Acc No: 1999-373827/199932

XRAM Acc No: C99-110473

Non-transferring cosmetic compositions containing a film forming polymer  
and an aqueous silicone emulsion

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: BARA I; DE LA POTERIE V; MELLUL M

Number of Countries: 030 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>FR 2771927</b>	A1	19990611	FR 9715414	A	19971205	199932 B
EP 925778	A1	19990630	EP 98402900	A	19981120	199932
JP 11236311	A	19990831	JP 98346180	A	19981204	199946
CA 2253683	A1	19990605	CA 2253683	A	19981204	199947
CN 1233463	A	19991103	CN 98124077	A	19981204	200011
BR 9805658	A	20000411	BR 985658	A	19981204	200031
KR 99062816	A	19990726	KR 9853178	A	19981204	200043

Priority Applications (No Type Date): FR 9715414 A 19971205

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

FR 2771927	A1	23	A61K-007/48		
------------	----	----	-------------	--	--

EP 925778	A1 F		A61K-007/48		
-----------	------	--	-------------	--	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11236311	A	12	A61K-007/00		
-------------	---	----	-------------	--	--

CA 2253683	A1 F		A61K-007/02		
------------	------	--	-------------	--	--

CN 1233463	A		A61K-007/02		
------------	---	--	-------------	--	--

BR 9805658	A		A61K-007/48		
------------	---	--	-------------	--	--

KR 99062816	A		A61K-007/02		
-------------	---	--	-------------	--	--

Abstract (Basic): FR 2771927 A1

NOVELTY - Compositions for application to the skin, semi-mucous and  
mucous membranes comprising a film forming polymer and an aqueous  
emulsion of a silicone compound, are new.

USE - The compositions are used in make-up and are formulated as  
lipsticks, foundation, blusher, eye shadow, eye liner, mascara,  
sunscreens and self-tanning compositions.

ADVANTAGE - The compositions enable a film to be obtained which has  
good persistence and/or which does not transfer and/or migrate and/or  
stain and/or adhere (claimed). They are easily removed by aqueous,  
hydroalcoholic or oil-based make-up removers.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

pp; 23 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - The film forming polymer is preferably one of the following: anionic, cationic, nonionic or amphoteric polyurethanes, polyurethane-acrylics, polyurethane-polyvinyl pyrrolidones, polyester-polyurethanes, polyether-polyurethanes, polyureas, polyurea-polyurethanes, polyesters, polyester amides, fatty chain polyesters, polyamides, epoxy ester resins, acrylic and/or vinyl polymers and copolymers, silicone acrylic copolymers, nitrocellulose acrylic copolymers, shellac resins, sandarac gum, dammar, elemi, copal, cellulose derivatives and/or hybrid polymers. It may further be selected from an animal or plant protein, such as keratin or keratin sulfonic hydrolysates, polyvinyl pyrrolidone, vinyl copolymers, glycaminoglycans, hyaluronic acid and its derivatives, acrylic polymers, polysaccharides or cellulose polymers. The film forming polymer is preferably present in solubilized form or as a dispersion having a particle size of 10-500 (preferably 20-150) nm. This polymer preferably forms a film having the following properties: a Young's modulus of less than 200 (preferably less than 80) MPa, an elongation of greater than 200 (preferably greater than 300) % and a hardness of less than 110 (preferably less than 55). The silicone is preferably a polyalkyl siloxane, a polyaryl siloxane, a polyalkylaryl siloxane, a polyether siloxane copolymer which may be organo-modified, silicone resins and gums, polysiloxanes modified with organofunctional groups, volatile silicones and their mixtures. The silicone compound is present in an amount of 0.1-50 (preferably 5-30) wt.%. The compositions may also contain a wax, preferably as an aqueous microdispersion.

Title Terms: NON; TRANSFER; COSMETIC; COMPOSITION; CONTAIN; FILM; FORMING;

POLYMER; AQUEOUS; SILICONE; EMULSION

Derwent Class: A18; A26; A28; A96; B04; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/00; A61K-007/02; A61K-007/48

International Patent Class (Additional): A61K-007/021; A61K-007/025;

A61K-031/74; A61K-047/34; A61P-017/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E3; A07-B04; A12-V04C; B04-C03B; B04-C03D; B14-R01; D08-B01

Chemical Fragment Codes (M1):

\*01\* H7 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M212 M262 M281 M320 M416 M423 M431

M782 M904 M905 M910 P943 Q233 Q254 R00446-K R00446-Q R00446-M R04893-K R04893-Q R04893-M

\*02\* B414 B713 B720 B744 B796 B799 B833 M210 M211 M250 M283 M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M904 M905 P943 Q233 Q254

R08017-K

R08017-M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\*03\* F012 F013 F423 H7 H715 H721 J5 J521 L9 L941 M210 M212 M240 M281 M320  
M423 M431 M510 M521 M530 M540 M782 M904 M905 P943 Q233 Q254  
RA00D5-K

RA00D5-M

\*04\* K0 L4 L463 L499 M280 M312 M313 M314 M315 M323 M332 M342 M383 M393  
M423 M431 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M904 M905 P943 Q233 Q254  
R16492-K R16492-M

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; K9632 K9621; K9643 K9621  
; K9325; K9961; P1592-R F77 D01; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011  
H0044 F41 F77 D01 D63; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044  
H0011 D01; P1581 P1570 P1592 H0260 F77 F78 D01

\*002\* 018; D26 D11 D10; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 G0635 D23  
D22 D31 D41 D58 D75 D86 F71; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014;  
P1592-R F77 D01; H0011-R; P0088

\*003\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P1570-R F78 D01

\*004\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P0839-R F41 D01 D63

\*005\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P0760 P0635 P0839 H0260  
F41 F70 D01 D63

\*006\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P0635-R F70 D01

\*007\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P0464-R D01 D22 D42 F47;  
M9999 M2186

\*008\* 018; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; P0088-R

\*009\* 018; G0022-R D01 D51 D53; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014;  
H0000; H0011-R

\*010\* 018; G0022-R D01 D51 D53; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014;  
P1445-R F81 Si 4A; H0011-R

\*011\* 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; R01861 G3656 G3645  
G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D63 D76 D86 F24 N- 5A O-  
6A H0293 P0599 G3623; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; H0011-R  
; P0088

\*012\* 018; G3758 P0599 D01; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014

\*013\* 018; G3634-R D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D76 F24 F34 H0293  
P0599 G3623 G3623-R G3703; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014

\*014\* 018; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86  
F71; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025 S1014; H0000

\*015\* 018; G3703 G3623 P0599 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D32 D76 D42 D50 D60  
D93 F29 F26 F24 F34 F36 F35 F93 F70; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025  
S1014

\*016\* 018; ND01; Q9999 Q9176 Q9165; Q9999 Q8037 Q7987; B9999 B5301 B5298  
B5276; B9999 B3510-R B3372; B9999 B3521-R B3510 B3372; B9999 B5323  
B5298 B5276; K9745-R

\*017\* 018; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B4080 B3930 B3838 B3747; B9999  
B3907 B3838 B3747; B9999 B3792 B3747

\*018\* 018; A999 A566-R

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



\*019\* 018; A999 A384

<02>

\*001\* 018; G3725 G3714 P0599 D01 F70; S9999 S1616 S1605; S9999 S1025  
S1014; M9999 M2313; M9999 M2799

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q9176 Q9165; Q9999 Q8037 Q7987; B9999 B5301 B5298  
B5276; B9999 B3510-R B3372; B9999 B3521-R B3510 B3372; B9999 B5323  
B5298 B5276; K9745-R

\*003\* 018; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B4080 B3930 B3838 B3747; B9999  
B3907 B3838 B3747; B9999 B3792 B3747

\*004\* 018; S- 6A; H0157

\*005\* 018; A999 A566-R

\*006\* 018; A999 A384

<03>

\*001\* 018; D01 D11 D10 D18-R; M9999 M2391; S9999 S1014-R; S9999 S1025  
S1014; P1445-R F81 Si 4A; H0124-R

\*002\* 018; M9999 M2391; S9999 S1014-R; S9999 S1025 S1014; P1445-R F81 Si  
4A; P0964-R F34 D01; H0260; H0011-R

\*003\* 018; F84; P1456 P1445 F81 F86 D01 D11 D50 D82 Si 4A; M9999 M2391;  
S9999 S1014-R; S9999 S1025 S1014

\*004\* 018; D01 D11 D10 D19 D18 D76 D50 D31 D82 D87 F86 D32 D92; P1445-R  
F81 Si 4A; M9999 M2391; S9999 S1014-R; S9999 S1025 S1014

\*005\* 018; ND01; Q9999 Q9176 Q9165; Q9999 Q8037 Q7987; B9999 B5301 B5298  
B5276; B9999 B3510-R B3372; B9999 B3521-R B3510 B3372; B9999 B5323  
B5298 B5276; K9745-R

\*006\* 018; A999 A566-R

\*007\* 018; A999 A384

Derwent Registry Numbers: 0446-S; 0446-U

Specific Compound Numbers: R00446-K; R00446-Q; R00446-M; R04893-K; R04893-Q  
; R04893-M; R08017-K; R08017-M; RA00D5-K; RA00D5-M; R16492-K; R16492-M

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 130908-0-0-0-CL 1062-0-0-0-CL 104486-0-0-0-CL 1911-0-0-0-CL

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :

2 771 927

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

97 15414

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/48, A 61 K 31/74

11017 U.S. PRO  
09/881097  
06/16/81

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.12.97.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Societe anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 11.06.99 Bulletin 99/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : DE LA POTERIE VALERIE, MELLUL  
MYRIAM et BARA ISABELLE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE OU DERMATOLOGIQUE COMPRENANT UN POLYMERE FILMOGENE ET UNE  
EMULSION AQUEUSE DE SILICONE.

⑤⑦ La présente demande concerne une composition cos-  
métique ou dermatologique susceptible d'être appliquée sur  
la peau, les semi-muqueuses et/ ou les muqueuses, com-  
prenant au moins un polymère filmogène et au moins une  
émulsion aqueuse de silicone.

FR 2 771 927 - A1



La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses. Ladite composition comprend en particulier un polymère filmogène, par exemple sous forme de dispersion aqueuse de particules, et peut être utilisée en tant que produit de maquillage.

Les compositions à appliquer sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses telles que les rouges à lèvres et les fonds de teint, se présentent généralement sous forme de stick, de pâte souple ou de pâte coulée, et comprennent des corps gras tels que des huiles, des composés pâteux et/ou des cires, et une phase particulaire généralement composée de charges et de pigments.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les muqueuses ou les semi-muqueuses, présentent toutefois l'inconvénient de transférer. On entend par là que la composition est susceptible de se déposer, au moins en partie, sur certains supports avec lesquels elle est mise en contact, tels que, par exemple, un verre, une tasse, un vêtement ou la peau. En se déposant, ladite composition laisse une trace sur ledit support. Il s'en suit donc une persistance médiocre de la composition sur la peau, les semi-muqueuses ou les muqueuses, et la nécessité de renouveler régulièrement son application.

Par ailleurs, l'apparition de traces inacceptables sur certains vêtements et notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

Un autre inconvénient de ces compositions réside dans le problème de migration. On a en effet constaté que certaines compositions avaient tendance à se propager à l'intérieur des ridules et/ou des rides de la peau, dans le cas des fonds de teint; dans les ridules qui entourent les lèvres, dans le cas des rouges à lèvres; dans les plis de la paupière, dans le cas des fards à paupières. On a également constaté, dans le cas notamment des fards à paupières, l'apparition de stries dans le maquillage, générées par les mouvements des paupières. On a encore constaté que les eye-liners pouvaient également couler. Tous ces phénomènes engendrent un effet inesthétique que l'on souhaite bien évidemment éviter.

Depuis plusieurs années, de nombreux cosméticiens se sont intéressés aux compositions cosmétiques, notamment de rouge à lèvres ou de fond de teint 'sans transfert'. Ainsi, il a été envisagé, dans JP-A-61/65809, des compositions liquides de rouge à lèvres 'sans transfert' contenant de 1 à 70% en poids de résine de silicone à motifs répétitifs silicates, de 10 à 98% en poids d'une huile de silicone volatile et des charges pulvérulentes. Toutefois, le film obtenu sur les lèvres après évaporation de l'huile de silicone présente l'inconvénient de devenir inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement).

On connaît également, par EP602905, des rouges à lèvres 'sans transfert' contenant une silicone volatile et une résine de silicone liquide comportant une chaîne estérifiée pendante ayant au moins 12 atomes de carbone. Le film de rouge à lè-

vres présente notamment l'inconvénient de manquer de confort à l'application, en particulier d'être trop sec.

5 Ainsi, d'une manière générale, l'association d'huiles volatiles avec certains composés siliconés permet d'obtenir un résultat 'sans transfert' satisfaisant. Toutefois, les films obtenus après application de ces compositions et évaporation des volatils présentent néanmoins l'inconvénient d'être relativement mats, et conduisent ainsi à un maquillage peu brillant.

10 D'autre part, il a été décrit des compositions cosmétiques de maquillage comprenant des polymères filmogènes en solution aqueuse; mais ces compositions sont sensibles à l'eau et ne peuvent donc pas, notamment, être appliquées sur les lèvres.

15 Lorsque les polymères sont solubilisés dans des milieux alcooliques ou hydroalcooliques, on a constaté que la composition obtenue pouvait engendrer des problèmes d'irritation et/ou de déshydratation de la peau, d'où un inconfort certain pour l'utilisatrice.

20 Il subsistait donc le besoin d'une composition cosmétique qui transfère peu ou pas du tout, c'est-à-dire d'une composition 'sans transfert', tout en possédant de bonnes propriétés cosmétiques.

25 Il a alors été proposé dans le document EP775483, une composition cosmétique comprenant, dans un système polymérique, une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène. Ledit système permet l'obtention d'un film sur le support sur lequel il est déposé. Ledit film résiste remarquablement au transfert et présente une bonne résistance à l'eau.

30 Toutefois, on a constaté que, selon la nature du polymère employé, le démaquillage à l'aide de certains démaquillants usuels était peu aisé, notamment lorsque l'on utilisait des démaquillants huileux, du fait de la bonne résistance chimique desdits polymères à l'eau et/ou aux corps gras. Dans certains cas, le film de polymère peut être éliminé à l'aide de solvants hydrocarbonés, dont l'utilisation en cosmétique n'est pas souhaitable.

35 D'autre part, on a également constaté que le film déposé sur le support pouvait être légèrement collant, même après séchage.

La présente invention a pour but de proposer une composition cosmétique ou dermatologique qui permet d'obtenir un film de très bonne tenue, qui ne transfère pas et ne tache pas un support avec lequel il serait en contact, et qui ne migre pas au cours du temps, tout en possédant de bonnes propriétés cosmétiques ou dermatologiques. De plus, ledit film peut être très peu, voire pas du tout, collant, notamment sur les lèvres, et est de surcroît aisément démaquillable à l'aide des produits de démaquillage existants, qu'ils soient aqueux, hydroalcooliques ou huileux.

- Un objet de l'invention est une composition cosmétique ou dermatologique susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, comprenant un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé.
- Un autre objet est une composition de maquillage ou de soin sans transfert, comprenant un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène et une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé.
- Un autre objet est l'utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, dans une composition susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, afin d'obtenir un film de très bonne tenue et/ou qui ne transfère pas et/ou qui ne migre pas et/ou qui ne tache pas et/ou qui ne colle pas.
- Un autre objet est l'utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, dans une composition susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, pour diminuer le transfert et/ou la migration de ladite composition.
- Un autre objet est l'utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, pour la fabrication d'une composition destinée à traiter thérapeutiquement la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses.
- La composition selon l'invention permet l'obtention d'un film homogène, qui présente une texture légère et reste confortable à porter tout au long de la journée. Le film est mou, souple, élastique et flexible sur la peau; il suit les mouvements du support sur lequel il est déposé, sans se craqueler et/ou se décoller. Il adhère notamment parfaitement sur les lèvres du visage.
- D'autre part, le film obtenu peut être très brillant, ou plus ou moins mat, selon la nature des constituants de la composition, d'où une gamme plus étendue de produits de maquillage, brillants ou mats, au choix.
- Un autre avantage apportée par la présente invention est qu'il est possible d'obtenir un film sans transfert très doux et très lisse, non collant, sans effet 'gras', très résistant à l'eau et très confortable, en particulier pour formuler des rouges à lèvres, des fonds de teint, des eye-liner ou des fards à paupières.
- La composition selon l'invention est facilement applicable et s'étale aisément en particulier sur les lèvres du visage. La composition selon l'invention trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine du soin et/ou du maquillage de la peau, des muqueuses et/ou des semi-muqueuses de

l'être humain. On entend notamment par muqueuse, la partie interne de la paupière inférieure; parmi les semi-muqueuses, on entend plus particulièrement les lèvres du visage. Ainsi, la composition selon l'invention trouve une application préférée dans le domaine des produits de maquillage des lèvres du visage, notamment en tant que rouge à lèvres. Elle trouve également une autre application avantageuse dans le domaine des eye-liners, des fonds de teint ou des fards à joues ou à paupières.

La composition selon l'invention comprend donc un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène.  
Avantageusement, ledit polymère filmogène du système polymérique est présent dans la composition selon l'invention soit sous forme solubilisé (dissous), soit sous forme dispersé, c'est-à-dire sous forme de dispersion de particules, notamment dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable. De préférence, le polymère filmogène se présente sous forme de dispersion aqueuse de particules dudit polymère.

La dispersion aqueuse comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes peut être préparée par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, notamment par polymérisation en émulsion ou par mise en dispersion du polymère préalablement formé.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition selon la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type polycondensat ou de type radicalaire, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

On peut ainsi citer, parmi les polycondensats, les polyuréthannes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthannes-acryliques, les polyuréthannes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurées, les polyurée/polyuréthannes, et leurs mélanges. Le polyuréthane peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant, seule ou en mélange,

- . au moins une séquence d'origine polyester aliphatique linéaire ou ramifié et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
- . au moins une séquence d'origine polyéther aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
- . au moins une séquence siliconée, substituée ou non, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- . au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

Les polyuréthannes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé

organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

- 5 On peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation de diacides aliphatiques ou aromatiques avec des diols aliphatiques ou aromatiques ou des polyols. Comme diacides aliphatiques, on peut utiliser l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique ou l'acide sébacique. Comme diacides aromatiques, on peut utiliser l'acide téréphtalique ou l'acide isophtalique, ou bien encore un dérivé tel que l'anhydride phtalique. Comme diols aliphatiques, on peut utiliser l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le cyclohexane diméthanol, le 4,4'-(1-méthylpropylidène)bisphénol. Comme polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylène diamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Comme monomère porteur de groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polycondensation, on peut citer par exemple l'acide diméthylol propionique, l'acide trimellitique ou un dérivé tel que l'anhydride trimellitique, le sel de sodium de l'acide sulfo-3 pentanediol, le sel de sodium de l'acide 5-sulfo 1,3-benzènedicarboxylique.

Les polyesters à chaîne grasse peuvent être obtenus par l'utilisation de diols à chaîne grasse lors de la polycondensation.

Les résines époxyesters peuvent être obtenues par polycondensation d'acides gras avec un condensât aux extrémités  $\alpha$ ,  $\omega$  - diépoxy.

Les polymères de type radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, acryliques et/ou vinyliques. On utilise de préférence des polymères radicalaires anioniques.

35 Comme monomère porteur de groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polymérisation radicalaire, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propane sulfonique.

Les polymères acryliques peuvent résulter de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters et/ou les amides de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. Comme exemple de monomères de type ester, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle.



Comme exemple de monomères de type amide, on peut citer le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

On utilise de préférence des polymères acryliques obtenus par copolymérisation de monomères à insaturation éthylénique contenant des groupements hydrophiles, de préférence de nature non ionique, tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Les polymères vinyliques peuvent résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques, le styrène ou le butadiène. Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

On peut également utiliser des copolymères acryliques/silicones, ou encore des copolymères nitrocellulose/acryliques.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les dérivés cellulosiques, et leurs mélanges.

On peut encore citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyester, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Parmi les polymères hydrosolubles susceptibles d'être utilisés, on peut citer les dérivés de protéines d'origine animale ou végétale et plus particulièrement les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques, la polyvinylpyrrolidone, les copolymères vinyliques tels que le copolymère de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés, les polymères acryliques, les polysaccharides, les polymères cellulosiques et leurs dérivés. Ces polymères seront en particulier utilisés si l'on souhaite une élimination plus ou moins sensible du film, à l'eau.

Afin d'améliorer le caractère filmogène d'un polymère, par exemple en abaissant sa température de transition vitreuse, il est possible d'ajouter au système polymérique un agent de coalescence, qui peut être choisi parmi les agents de coalescence connus.

Lorsque l'on emploie une dispersion aqueuse de particules de polymère, la teneur en matière sèche de ladite dispersion aqueuse peut être de l'ordre de 5-60% en poids, et de préférence 30-50%.

La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut être comprise entre 10-500 nm, et est de préférence comprise entre 20 et 150 nm, ce qui permet d'obtenir un film ayant une brillance remarquable.

- 5 La composition peut comprendre 1-60% en poids, de préférence 2-30% en poids de matière sèche de polymères filmogènes.

10 La composition peut également comprendre au moins un agent plastifiant, hydrophile ou hydrophobe, choisi pour sa compatibilité avec le ou les polymères et en quantité telle qu'elle ne nuit pas à la sensibilité du film à l'eau. Ledit agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée. Cet agent peut être hydrosoluble ou insoluble dans l'eau et peut éventuellement se présenter sous forme de dispersion aqueuse.

- 15 En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants usuels, tels que:  
- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther,

- 20 - les esters de glycérol,  
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,

- 25 - des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates,  
- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone,

- 30 La quantité d'agent plastifiant peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à obtenir un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

- 35 Dans le cadre de la présente invention, on appellera 'système polymérique' le mélange comprenant le ou les polymères filmogènes, les éventuels agents de coalescence et les éventuels plastifiants; ce système polymérique doit être apte à former un film sur le support sur lequel il est déposé.

- 40 De préférence, ledit film vérifiera, dans les conditions de mesure définies avant les exemples, au moins une des conditions physico-chimiques suivantes :  
un module de Young inférieur à environ 200 MPa, de préférence inférieur à environ 100 MPa, et préférentiellement inférieur à 80 MPa, et/ou

une élongation supérieure à environ 200%, et, de manière préférentielle, supérieure à 300%, et/ou

une dureté inférieure à 110, de préférence inférieure à 70, plus préférentiellement inférieure à 55.

5

La composition selon l'invention comprend par ailleurs une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé.

Par émulsion aqueuse, on entend une émulsion de type huile-dans-eau dans laquelle l'eau est la phase continue et la silicone est la phase dispersée. Cette émulsion peut être stabilisée par un système émulsionnant usuel.

10

Ladite émulsion, qui peut avoir une taille des gouttelettes inférieure à 1 micron, peut également se présenter sous forme de microémulsion transparente, ayant une taille de gouttelettes de l'ordre de 10 à 80 nm. Les microémulsions de silicone sont des émulsions stables de particules colloïdales.

15

Les composés siliconés présents dans la phase dispersée de l'émulsion sont de préférence des polyorganosiloxanes, qui peuvent se présenter sous forme d'huiles, de gommes, de résines ou de cires.

Lesdits composés siliconés sont généralement facilement émulsifiables dans un milieu aqueux.

20

Les gommes, cires et résines de silicone peuvent être ajoutées à la composition sous la forme d'émulsion dans l'eau, ou en mélange avec des silicones liquides dans lesquelles elles sont solubilisées.

25

D'une façon générale, les composés siliconés sont de préférence des polymères contenant des motifs répétitifs de formule :  $R_nSiO_{(4-n)/2}$

Les substituants R présents dans ces motifs répétitifs sont des groupements organiques, et peuvent être identiques ou différents. En outre, un même composé peut contenir des motifs répétitifs différents.

30

Les motifs répétitifs correspondant à  $n = 2$  confèrent généralement au composé une structure linéaire ou cyclique dont la chaîne est constituée de liaisons siloxane. Dans le cas d'un polymère linéaire, des motifs correspondant à  $n = 3$  constituent les groupements terminaux.

35

En outre, les polyorganosiloxanes peuvent contenir des motifs réticulants intercalés entre les motifs répétitifs. Ces motifs réticulants correspondent à la formule ci-dessus avec  $n = 1$  ou  $n = 0$ .

40

Dans les motifs répétitifs ( $n = 2$ ) et les motifs réticulants correspondant à  $n = 1$ , les groupements R peuvent représenter notamment des groupements alkyle, cycloalkyle ou aryle et peuvent comporter en outre, des groupements fonctionnels tels qu'éthers, amines, carboxyles, hydroxyles, thiols, esters, sulfonates, sulfates.

Les groupements alkyle ont par exemple 1 à 20 atomes de carbone; les groupements cycloalkyle ont par exemple 5 ou 6 chaînons; les groupements aryle sont notamment des groupements phényle.

- 5 Dans le cas des groupements terminaux correspondant à  $n = 3$ , l'un des groupements R attachés au silicium terminal peut en outre représenter un autre groupement, tel qu'un groupement OH.

- 10 Parmi les composés siliconés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les silicones non volatils, choisies en particulier parmi les polyorganosiloxanes et notamment les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les copolymères polyéthersiloxanes, organomodifiés ou non, les gommés et résines de silicones, les polysiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

- 15 Ils sont choisis plus particulièrement parmi les polyalkylsiloxanes, parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle ayant une viscosité de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ , de préférence de  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $1 \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ , et notamment les produits commerciaux suivants:
- 20 - les huiles SILBIONE des séries 47 et 70047 commercialisées par RHONE  
POULENC telles que par exemple l'huile 47V500000,  
- les huiles de la série 200 de DOW CORNING,  
- les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC,  
- certaines huiles des séries SF (SF96, SF18) de GENERAL ELECTRIC.

- 25 On peut également citer les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les huiles de la série 48 de RHONE POULENC.

- On peut également citer les produits vendus sous les dénominations ABIL WAX 9800 et 9801 par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )-siloxanes.
- 30

- Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylméthylphénylsiloxanes et les polydiméthyldiphénylsiloxanes, linéaires ou ramifiés, ayant une viscosité de  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ , et notamment les produits commerciaux suivants :
- 35

- les huiles SILBIONE de la série 70641 de RHONE POULENC,  
- les huiles des séries RHODORSIL 70633 et 763 de RHONE POULENC,  
- l'huile DC 556 Fluid de DOW CORNING,  
- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20,  
40 - les silicones des séries PN et PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000,  
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF1023, SF1154, SF1250 et SF1265.

Les gommés de silicone utilisables conformément à la présente invention, sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires élevées, de préférence comprises entre 200.000 et 1.000.000. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange dans un solvant qui peut être choisi parmi les silicones volatils, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane, le tétradécane ou leurs mélanges.

On peut citer plus particulièrement les produits suivants : les gommés polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxane, polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane, polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane, polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

On peut notamment employer des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (diméthiconol selon le CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (cyclométhicone selon le CTFA) tel que le produit Q2-1401 vendu par la société DOW CORNING,

- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une huile de silicone cyclique tel que le produit SF1214 de GENERAL ELECTRIC (qui est un mélange de gomme diméthicone ayant un poids moléculaire de 500.000 soluble dans le décaméthylcyclopentasiloxane).

- les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF1236 de la société GENERAL ELECTRIC (qui est un mélange de 15% de gomme diméthicone ayant un poids moléculaire de 500.000, d'une viscosité de  $20 \text{ m}^2/\text{s}$  et de 85% d'huile SF96 d'une viscosité de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables selon l'invention sont notamment des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités  $\text{R}_2\text{SiO}$ ,  $\text{RSiO}_{3/2}$  et  $\text{SiO}_2$ . Parmi ces composés, les produits plus particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un alkyle en C1-C6 ou phényle.

Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous la dénomination DOW CORNING 593 ou ceux vendus sous les dénominations Silicone Fluid SS4230 et SS4267 par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont de type diméthyl/triméthyl siloxane.

Les silicones organomodifiées sont des composés siliconés tels que définis ci-dessus, comportant en outre dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

On peut citer, par exemple, les silicones comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupes alkyles tels que :

- les diméthicone copolyols et notamment celui vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination DC1248,
- les alkylméthicone copolyols et notamment l'alkyl (C<sub>12</sub>) méthicone copolyol vendu par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2-5200.
- 5     - les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE.
- des groupements aminés, éventuellement substitués, comme les produits vendus sous la dénomination GP4 Silicone Fluid et GP7100 par la société GENESEE ou les produits vendus sous les dénominations Q2-8220 et DC929 par la société
- 10    DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- des groupements thiols comme dans les GP 72 A et GP 71 de GENESEE.
- des groupements carboxylates comme dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION.
- 15    - des groupements alkoxylés, comme les produits vendus sous la dénomination Silicone copolymer F-755 par SWS SILICONES, ou ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.
- des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle notamment décrits dans la demande de brevet français 85FR-163 34.
- 20    - des groupements acyloxyalkyle, comme par exemple les polyorganosiloxanes décrits dans la demande de brevet français 88FR-17433. Ces composés peuvent être préparés par estérification de polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle.
- des groupements anioniques de type carboxylique tels que les groupements alkylcarboxyliques; 2-hydroxy alkylsulfonate ou 2-hydroxyalkylthiosulfate,
- 25    - des groupements fluorés.

Parmi les composés siliconés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut encore citer les silicones volatils, qui possèdent généralement un point d'ébullition compris entre 60 et 260°C, et en particulier :

- 30    - les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5 atomes de silicium tels que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane et leurs mélanges.
- On peut également citer les cyclocopolymères tels que le diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, et notamment la silicone volatile FZ 3109 vendue par
- 35    la société UNION CARBIDE.
- On peut encore citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés dérivés du silicium tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétra triméthylsilyl pentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3' triméthylsilyloxy) bis-néopentane.
- 40    - les silicones volatils linéaires ayant 2 à 9 atomes de carbone et une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25°C, tels que l'hexaméthylidisiloxane ou le décaméthyltétrasiloxane. Des silicones entrant dans cette classe sont également

décrits dans l'article publié dans Cosmetic and Toiletries, Vol 91, Jan 76, p 27-32 intitulé "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

5 L'émulsion aqueuse de composés siliconés pourra aisément être préparée par l'homme du métier, sur base de ses connaissances générales.

Parmi les émulsions aqueuses de silicone commercialement disponibles, on peut citer :

- les émulsions de polydiméthylsiloxane (SM2162 de General Electric),
- 10 - les émulsions de stéaryldiméthicone (SLM23032 de Wacker),
- les microémulsions d'amodiméthicone (Microémulsion 71827 de Rhône-Poulenc),
- les microémulsions cationiques de polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthylaminopropyl (DC939 de Dow Corning),
- 15 - les microémulsions de polydiméthylsiloxane (SILTECH MFF 5015-70 de Siltech ou DC2-1281 de Dow Corning).

20 Les composés siliconés peuvent être présents dans la composition à raison de 0,1% à 50% en poids de matière sèche de silicone, de préférence à raison de 5% à 30% en poids.

Par ailleurs, dans un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition peut comprendre une dispersion aqueuse de cire, de préférence une microdispersion aqueuse de cire. On peut également incorporer les cires sous forme particu-

25 laire dispersées dans l'eau.

On entend par microdispersion de cire, une dispersion aqueuse de particules de cire, dans laquelle la taille desdites particules de cire est inférieure ou égale à environ 1 micron.

30 Les microdispersions de cire sont des dispersions stables de particules colloïdales de cire, et sont notamment décrites dans "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) pages 21-32.

En particulier, ces microdispersions de cire peuvent être obtenues par fusion de la cire en présence d'un tensioactif, et éventuellement d'une partie de l'eau, puis addition progressive d'eau chaude avec agitation. On observe la formation inter-

35 médiaire d'une émulsion du type eau-dans-huile, suivie d'une inversion de phase avec obtention finale d'une émulsion du type huile-dans-eau. Au refroidissement, on obtient une microdispersion stable de particules colloïdales solides de cire.

40 Les particules de la microdispersion de cire ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 micron, de préférence inférieures à 0,5 micron.

Ces particules sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires. Elles peuvent toutefois comprendre en proportion minoritaire des additifs gras huileux et/ou pâteux, un tensioactif et/ou un additif/actif liposoluble usuel.

Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides et rigides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges. De préférence, les cires entrant dans la composition peuvent présenter un point de fusion supérieur à 45°C environ, et en particulier supérieur à 55°C, et/ou un indice de pénétration de l'aiguille à 25°C de préférence compris entre 3 et 40, mesuré selon la norme américaine ASTM D 5 ou selon la norme française NFT 004.

On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines, l'ozokérite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32.

Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone.

Il est également possible d'utiliser des mélanges commerciaux de cires auto-émulsionnables contenant une cire et des tensioactifs. On peut utiliser par exemple la cire commercialisée sous la dénomination 'Cire Auto Lustrante OFR' par Tiscoo, qui contient des cires de Carnauba et de paraffine en association avec des tensioactifs non ioniques, ou la cire auto-émulsionnable commercialisée sous la dénomination 'Cerax A.O. 28/B' par La Ceresine, qui contient de la cire d'Alfa en association avec un tensioactif non ionique. Ces mélanges commerciaux permettent de préparer des microdispersions de cires par simple addition d'eau.

On peut encore citer les produits 'Aquacer' de Byk Cera, et notamment : le mélange de cires synthétiques et naturelles avec émulsionnant anionique (Aquacer 520), la cire de polyéthylène avec émulsionnant non ionique (Aquacer 514 ou 513), la cire polymérique avec émulsionnant anionique (Aquacer 511). On peut également citer le mélange de cires de polyéthylène et de paraffine avec émulsionnant non ionique 'Jonwax 120' de Johnson Polymer.

De préférence, au moins une des cires est fluorée.

Par cire fluorée, on entend une cire dont la structure chimique comprend au moins un groupement fluoré ou perfluoré, ou un mélange de cires dont au moins une comprend un groupement fluoré, ou perfluoré.



On peut citer les mélanges micronisés de cire de polyéthylène et de cire de PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Parmi les microdispersions de cires fluorées commerciales utilisables selon l'invention, on peut citer la 'Microdispersion 411' de MicroPowders, qui est un mélange de cires de polyéthylène, de polytétrafluoroéthylène et de polymère acrylique. On peut citer, comme cire fluorée, le produit 'Aquapolyfluo 411' de MicroPowders, qui est un mélange de cire de polyéthylène et de polytétrafluoroéthylène.

- 5      10      La composition selon l'invention peut comprendre 0 à 50% de matière sèche de cire, plus particulièrement 0,1-30% en poids.

La (micro-)dispersion aqueuse comprend de préférence entre 10 et 70% en poids de matière sèche de cire.

- 15      La composition selon l'invention peut comprendre une quantité suffisante de tensioactif pour permettre d'obtenir une microdispersion de cire et/ou une émulsion de silicone, ainsi qu'une composition finale, stable. Notamment, elle peut comprendre 0,01 à 30% en poids de tensioactif usuel, pouvant être choisi parmi les composés suivants :

- 20      - les tensioactifs anioniques, notamment des sels d'acides gras éventuellement insaturés, ayant par exemple 12 à 18 atomes de carbone; des sels alcalins ou sels de bases organiques des acides alkyl-sulfuriques et alkylsulfoniques ayant 12 à 18 atomes de carbone ou d'acides alkyl-arylsulfoniques dont la chaîne alkyle contient 6-18 atomes de carbone; les éthers-sulfates.

- 25      - les tensioactifs non ioniques, notamment des tensioactifs polyalcoxylés et/ou polyglycérolés, et en particulier des acides gras ou amides d'acide gras; des alcools gras ou des alkylphénols; les esters d'acides gras et de polyols; les alcanediols et les alkyléthers d'alcanediols. On peut citer également les alkylcarbammates de triglycérol, les dérivés oxyéthylénés ou propoxylés des alcools de lanoline, des  
30      acides gras de la lanoline, ou de leur mélanges.

- les tensioactifs cationiques, notamment les dérivés d'ammonium quaternaire.

La cire ou mélange de cires, peut être associé à un ou plusieurs additifs gras (huileux et/ou pâteux). On peut notamment citer les huiles végétales comme  
35      l'huile de tournesol, l'huile de jojoba; les huiles minérales comme l'huile de paraffine; les huiles de silicones; la vaseline, la lanoline; les huiles fluorées; les huiles hydrocarbonées à groupement perfluoré; les esters d'alcools gras.

- 40      Il est possible d'introduire en outre dans la phase siliconée et/ou cireuse, des ingrédients actifs liposolubles, tels que des filtres U.V., des vitamines liposolubles, des actifs cosmétiques liposolubles.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et en particulier sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou sous forme de dispersions aqueuses.

- 5 Selon une forme préférée de réalisation, elles se présentent sous forme d'émulsions huile-dans-eau, qui peut comprendre au moins un tensioactif notamment anionique ou non ionique, en une proportion comprise entre 2 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 La composition peut en outre comprendre une matière colorante utilisée de manière usuelle dans le domaine de la cosmétique et du maquillage, telle qu'un colorant hydrosoluble et/ou un pigment.

- Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-20% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 1-5%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique.
- 15 On peut citer, parmi les pigments et nanopigments minéraux, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium.

- 20 Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, et leurs mélanges.

- 25 On peut également ajouter dans la composition selon l'invention tout additif connu tel que des agents épaississants, par exemple des argiles, des gommes, des sili- ces, les dérivés cellulosiques, un polymère synthétique tel qu'un polymère acryli- que ou un polymère associatif de type polyuréthane; une gomme naturelle telle que la gomme xanthane; des agents d'étalement; des dispersants; des conser- vateurs; des agents antimousses; des agents mouillants; des filtres UV; des par- fums; des charges; des actifs cosmétiques; des hydratants; des vitamines et leurs dérivés;
- 30 des matières biologiques et leurs dérivés.

- Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la com- position selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par
- 35 l'adjonction envisagée.

- Cette composition doit bien entendu être apte à se déposer sur un support tel que la peau, les muqueuses et/ou les semi-muqueuses.
- 40

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme fluide, gélifiée, se- mi-solide, pâte souple, voire solide telle que de stick ou bâton. Dans le cas d'une formule non solide, la composition selon l'invention peut présenter une viscosité

allant de 0,05 Pa.s à 40 Pa.s (50 cPs à 40000 cPs), et notamment de 0,05 Pa.s à 10 Pa.s, mesurée à 25°C à l'aide d'un appareil Brookfield, mobile 4 LVT.

- Elle trouve en particulier une application pour la préparation ou en tant que produit de maquillage, notamment en tant que rouge à lèvres, fond de teint, fard à 5 joues ou fard à paupières, ou encore eye-liner ou mascara. On peut également envisager une application dans le domaine des compositions de soin, des compositions solaires ou autobronzantes, à appliquer sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses.
- 10 Le démaquillage des compositions selon l'invention se fait aisément avec des démaquillants classiques et/ou des huiles démaquillantes. Il peut également être réalisé à l'aide d'eau chaude savonneuse ou de démaquillants biphasés (huile/eau) usuels.
- 15 L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### A/ Mesure de l'élongation

- L'élongation du film obtenu est mesurée selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.
- 20

#### B/ Mesure de la dureté

- La dureté du film est mesurée selon la norme ASTM D-43-66, ou la norme NF-T 30-016 (octobre 1981), à l'aide d'un pendule de Persoz.
- 25 Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 24 heures, à 30°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns; on mesure alors sa dureté à 30°C et 50% d'humidité relative.

#### C/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

- Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.
- 30 Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.
- 35 Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000 mm par minute.

Exemple 1

On a préparé des compositions aqueuses comprenant :

- 4,8% de pâte pigmentaire qui comprend 10-16% en poids de glycérine, de manière à obtenir 2% en poids de pigments dans la composition, et
- les composés suivants :

composition A : émulsion aqueuse de PDMS (47,5% MA)

composition B : dispersion aqueuse de polymère acrylique (42,7% MA)

- composition C : émulsion aqueuse de PDMS (20,2% MA) + dispersion aqueuse de polymère acrylique (18,2% MA)

- On applique les compositions sur les lèvres de 10 personnes qui évaluent de manière sensorielle les critères suivants : brillance, transfert, collant, démaquillage à l'eau froide, démaquillage à l'eau chaude savonneuse (1% de teepol dans l'eau) et démaquillage à l'huile.

On obtient les résultats suivants :

	Brillance	Transfert	Collant
composition A	+++	++	++
composition B	+++	---	---
composition C	+++	---	+

20

	Démaquillage eau froide	Démaquillage eau chaude savonneuse	Démaquillage huile
composition A	+++	+++	+++
composition B	---	---	+/-
composition C	---	++	+++

- On a donc constaté que la composition selon l'invention se démaquille aisément à l'aide d'un démaquillant huileux classique, ou d'eau chaude savonneuse.
- De plus, on a constaté que la composition selon l'invention ne transférait pas du tout et était peu collante lorsqu'elle était appliquée sur les lèvres.

Exemple 2

- On prépare une composition comprend les constituants suivants :
- dispersion aqueuse de polymère acrylique (45% de matière sèche) 13% MA

	- émulsion aqueuse de silicone (50% de matière sèche)	14,5% MA
	- dispersion aqueuse de cire polymérique (25% de matière sèche)	7% MA
	- pigment	2%
	- glycérine	1,25%
5	- gélifiant	0,9%
	- eau	qsp 100%

La cire est préalablement dispersée dans l'eau puis l'on ajoute les autres composants. On obtient une composition de rouge à lèvres qui s'applique aisément sur les lèvres, et forme un film brillant, légèrement collant, qui ne transfère pas et résiste à l'eau.

Il se démaquille aisément à l'aide d'une huile démaquillante classique.

### Exemple 3

15

On prépare une composition comprend les constituants suivants :

	- dispersion aqueuse de polymère acrylique (45% de matière sèche)	18% MA
	- émulsion aqueuse de silicone (50% de matière sèche)	20,5% MA
	- pigment	2%
20	- glycérine	1,25%
	- gélifiant	1,2%
	- eau	qsp 100%

On obtient une composition de rouge à lèvres qui s'applique aisément sur les lèvres, et forme un film très brillant, qui ne transfère pas et se démaquille aisément avec des huiles démaquillantes classiques.

25

## REVENDECATIONS

- 5 1. Composition cosmétique ou dermatologique susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, comprenant un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère filmogène est présent dans la composition sous forme solubilisé (dissous).
- 15 3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère filmogène est présent dans la composition sous forme de dispersion de particules dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable.
4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le polymère filmogène est présent dans la composition sous forme de dispersion aqueuse de particules.
- 20 5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle la taille des particules de polymère en dispersion aqueuse est comprise entre 10-500 nm, de préférence entre 20 et 150 nm.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère filmogène est choisi parmi les polymères synthétiques, de type polycondensat ou de type radicalaire, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère filmogène est choisi parmi les polyuréthannes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères; les polyuréthannes-acryliques; les polyuréthannes-polyvinylpyrrolidones; les polyester-polyuréthannes; les polyéther-polyuréthannes; les polyurées; les polyurée/polyuréthannes; les polyesters; les polyesters amides; les polyesters à chaîne grasse; les polyamides; les résines époxyesters; les polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques; les copolymères acryliques/silicones; les copolymères nitrocellulose/acryliques; la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les dérivés cellulosiques; les polymères hybrides; leurs mélanges.
- 35 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le polymère est choisi parmi les dérivés de protéines d'origine animale ou végétale tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques, la polyvinylpyrrolidone, les copolymères vinyliques; les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses

dérivés, les polymères acryliques, les polysaccharides, les polymères cellulose et leurs dérivés.

5 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le système polymérique est apte à former un film vérifiant au moins une des conditions suivantes :

- . un module de Young inférieur à environ 200 MPa, de préférence inférieur à environ 100 MPa, et préférentiellement inférieur à 80 MPa, et/ou
- 10 . une elongation supérieure à environ 200%, et, de manière préférentielle, supérieure à 300%, et/ou
- . une dureté inférieure à 110; de préférence inférieure à 70, plus préférentiellement inférieure à 55.

15 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé a une taille des gouttelettes inférieure à 1 micron, notamment une taille de gouttelettes de l'ordre de 10 à 80 nm.

20 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé siliconé présent dans l'émulsion est choisi parmi les polyorganosiloxanes, notamment les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les copolymères polyéthersiloxanes, organomodifiés ou non, les gommes et résines de silicones, les polysiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels, les silicones volatils, ainsi que leurs mélanges.

25 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé siliconé est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle; les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux diméthylsilanol; les polydiméthylméthylphénylsiloxanes; les polydiméthyldiphénylsiloxanes.

35 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé siliconé est présent dans la composition à raison de 0,1% à 50% en poids de matière sèche de silicone, de préférence à raison de 5% à 30% en poids.

40 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une dispersion aqueuse de cire, de préférence une microdispersion aqueuse de cire.

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle la cire est choisie parmi la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de

fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines, l'ozokérite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les copolymères cireux ainsi que leurs esters, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition de maquillage tel que rouge à lèvres, fond de teint, fard à joues, fard à paupières, eye-liner ou mascara; d'une composition de soin; d'une composition solaire ou autobronzante.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, permettant après application l'obtention d'un film de très bonne tenue et/ou qui ne transfère pas et/ou qui ne migre pas et/ou qui ne tache pas et/ou qui ne colle pas.

18. Composition de maquillage ou de soin sans transfert, comprenant un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène et une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé.

19. Utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, dans une composition susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, afin d'obtenir un film de très bonne tenue et/ou qui ne transfère pas et/ou qui ne migre pas et/ou qui ne tache pas et/ou qui ne colle pas.

20. Utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, dans une composition susceptible d'être appliquée sur la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses, pour diminuer le transfert et/ou la migration de ladite composition.

21. Utilisation de l'association d'un système polymérique qui comprend au moins un polymère filmogène, et d'une émulsion aqueuse d'au moins un composé siliconé, pour la fabrication d'une composition destinée à traiter thérapeutiquement la peau, les semi-muqueuses et/ou les muqueuses.



REPUBLIQUE FRANÇAISE

2771927

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 553675  
FR 9715414

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP 0 775 483 A (L'OREAL) 28 mai 1997  * revendications 1-3,8,9,12,16 * * page 3, ligne 16 - page 4, ligne 21 * * page 4, ligne 30-33 * ---	1,3-11, 13,16-21
X	EP 0 793 957 A (L'OREAL) 10 septembre 1997  * revendications 1-4,6,11,13,20 * * page 2, ligne 52 - page 3, ligne 57 * * page 4, ligne 7-10 * ---	1,3-11, 13,16-21
X	US 5 389 363 A (F.SNYDER, G.REINHART, D.DIGIROLAMO) 14 février 1995  * revendications 1-8 * * colonne 2, ligne 40 - colonne 3, ligne 32 * * colonne 4, ligne 34-53 * -----	1,3,4, 6-8, 11-16,18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 août 1998		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1500 03.82 (PAC13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**